

## BEST AVAILABLE COPY

1/3,AB/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 THOMSON DERWENT. All rts. reserv.

001403358

WPI Acc No: 1975-53061W/ 197532

Stabilizer compsns for chlorine-contg polymers - of inorg cpds with  
primary and secondary dispersants

Patent Assignee: MIZUSAWA CHEMICAL IND KK (MIZA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 50039342	A	19750411				197532 B
JP 76035493	B	19761002				197644

Priority Applications (No Type Date): JP 7390534 A 19730814

Abstract (Basic): JP 50039342 A

Stabilizers consist of (A) main stabilizers of alkali earth metal (hydr)oxides, and basic salts and 0.05-2 pts (to 1 pt above cpds.) Zn (hydr)oxides, inorg. acid salts, and basic salts, (B) prim. dispersants consisting of plasticizers, lubricants, or thermoplastic resins, which were liquid or plastic at temp. lower than the working temp. of the Cl-contg. polymers, (C) sec. dispersants consisting of non-metallic org. stabilizers eg. polyvalent alcs., phenols, N cpds., S cpds., and P cpds. The wt. ratio of the main stabilizer to the total dispersants was 1:0.3 - 15 and the wt. ratio of the prim. to sec. dispersant was 1:0.1-6.

Opt. for the main stabilizer, 0.05-5 pts (to 1 part of the alkali earth metal compds) anhyd. silicic acid, metal (excluding) silicates, S oxy acid salts, P oxy acid salts, and the Gp I or II metal (hydr)oxides, and basic salts can be used to give the same result. In an example, 100 parts Zeon 103Ep (vinylchloride resin) was roll-kneaded for 5 min at 160 degrees with 6 parts mixt. of ZnO 0.3, stearic acid 1.5, mineral oil wax 2, pentaerithritol 0.5, and 1,4-butanediol-beta-amino crotonate 0.5 part to give a sheet (0.5 mm thickness) showing better colour stability in the gear oven test at 180 degrees, as compared with that stabilized with an ordinary Pb stabilizer.



# 特許願

特許願書提出用紙  
(昭和48年5月1日現在)

昭和48年5月14日

特許庁長官 青島英雄殿

1. 発明の名称 塩素含有重合体用安定剤組成物

発明者 住 所 東京都文京区小日向1丁目2番6号  
氏 名 菅 原 房太郎 (外4名)

特許代理人 住 所 大阪市東区今橋2の3番2号  
氏 名 永岸化学工業株式会社  
代表者 菅 原 房太郎

代理人 〒105  
住 所 東京都港区西新橋2丁目5番6号東洋ビル  
氏 名 (特許) 分士 鈴木 徳 男

送付書類の目録

- |          |     |
|----------|-----|
| (1) 明細書  | 1 通 |
| (2) 図面   | 1 通 |
| (3) 願書副本 | 1 通 |
| (4) 委任状  | 1 通 |



## ① 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 50-39342

③公開日 昭50.(1975) 4. 11

②特願昭 48-90534

②出願日 昭48.(1973) 8. 14

審査請求 未請求 (全28頁)

庁内整理番号 6692 48

7438 48

6843 48

⑤日本分類

2500C121

2500A232

2500A294

⑤Int.Cl?

C08L 27/044

C08K 3/22.

C08K 3/24

C08K 5/05

C08K 5/06

C08K 5/17

C08K 5/21

C08K 5/38

並行してつづ

### 明 細 書

1. 発明の名称 塩素含有重合体用安定剤組成物

2. 特許請求の範囲

第1項

(A) アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物及び塩基性塩から成る群より選ばれたアルカリ土類金属化合物と、

該アルカリ土類金属化合物/重量部当り0.05乃至2重量部の亜鉛の酸化物、水酸化物、無機酸塩及び塩基性塩から成る群より選ばれた亜鉛化合物とからなる安定剤。

(B) 塩素含有重合体の加工温度以下の温度で液体乃至は可塑物となる可塑剤、消剤又は熱可塑性樹脂の少くとも一種から成る第一の分散媒質、及び

(C) 多価アルコール系、フェノール系、無水化合物系、イオウ化合物系又はリン化合物系の非金属有機安定剤の少くとも一種から成る第二の分散媒質、

から成り、前記安定剤(A)と前記第一及び第

二の分散媒質(B+C)とは

$$A : B + C = 1 : 0.3 \sim 1 : 15$$

の重量比の範囲内にあり、且つ前記第一の分散媒質(B)と第二の分散媒質(C)とは、

$$B : C = 1 : 0.1 \sim 1 : 16$$

の重量比の範囲内にあることを特徴とする塩素含有重合体用安定剤組成物。

第2項

(A) アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物及び塩基性塩から成る群より選ばれたアルカリ土類金属化合物と、

該アルカリ土類金属化合物/重量部当り0.05乃至2重量部の、亜鉛の酸化物、水酸化物、無機酸塩及び塩基性塩から成る群より選ばれた亜鉛化合物と、

該アルカリ土類金属化合物/重量部当り0.05乃至2重量部の、無水ケイ酸、亜鉛以外の金属のケイ酸塩、硫黄のオキソ酸塩及びリンのオキソ酸塩及び周期律表第I族及び第II族の金属の酸化物、水酸化物及び塩基性塩から成

る併より選ばれた補助安定剤と

から成る主安定剤、

(B) 塩素含有重合体の加工温度以下の温度で液体乃至可固物となる可固剤、消剤又は熱可塑性樹脂の少くとも一種から成る第一の分散媒質、及び

(C) 多価アルコール系、フェノール系、窒素化合物系、イオウ化合物系又はリン化合物系の非金属有機安定剤の少くとも一種から成る第二の分散媒質、

から成り、前記主安定剤(A)と前記第一及び第二の分散媒質(B+C)とは

$$A : B + C = 1 : 0.3 \sim 1 : 1.5$$

の重量比の範囲内にあり、且つ前記第一の分散媒質(B)と第二の分散媒質(C)とは、

$$B : C = 1 : 0.1 \sim 1 : 1.6$$

の重量比の範囲内にあることを特徴とする塩素含有重合体用安定剤組成物。

#### 本発明の詳細な説明

本発明は塩素含有重合体用安定剤組成物に関し、

も重要なことに、これらの無毒性安定剤の多くのものは、塩化ビニル樹脂の加工性を低下させるといって不満足のものである。例えば、包装材料に最も広く使用されているジオクテル鉛ラウレートの如き有機鉛化合物系安定剤は無機系安定剤に比して鉛量が著しく高く、更に人体に対する可溶性鉛の好ましくない影響もあり、未だ十分満足し得るものでない。また、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸塩は安定化効果が鉛系安定剤に比して著しく小さく、更にこれらの金属石ケンや有機鉛から成る安定剤は塩化ビニル樹脂に配合したとき、混練操作を十分に行うことが困難となり、強度や耐衝撃性に優れた成形物を得ることが困難になるという点で不満足なものである。

更にまた、無機系の無毒性安定剤として、消石灰の如きアルカリ土類金属の水酸化物が知られている(例えば、百谷正之著「塩化ビニル樹脂の加工と応用」昭和35年発行、第6頁)が、これらのアルカリ土類金属の水酸化物は、塩化ビニル

より詳細には塩素含有重合体の加工性及び安定化効果に優れた無毒性或いは低毒性の塩素含有重合体用安定剤組成物に関する。

塩素含有重合体、例えば塩化ビニル樹脂は熱及び光に曝されるとその分子鎖内で脱塩素を生じ、分解、変色等が生じる。この熱分解に対して塩化ビニル樹脂を安定化するために、従来種々の安定剤或いは安定剤組成物が提案され、広く使用されている。熱安定化効果では、種々の安定剤のうちでも、例えば鉛白、三塩基性有機鉛、三塩基性マレイン酸鉛、ステアリン酸鉛等の鉛化合物が最も優れているが、これらの鉛系安定剤はその毒性の故に、適用し得る用途が食料品包装材料以外の用途に限定され、更に安定剤の製造や樹脂との配合操作の点でも、作業環境の衛生上重大な問題となる。

このため、無毒性或いは毒性の少ない塩化ビニル樹脂用安定剤も種々提案されているが、このような無毒性安定剤はその鉛量や安定化効果等の見地から未だ十分満足し得るものではなく、更に樹脂

樹脂に配合したとき、ロールで混練する段階において既に樹脂を赤色に着色し、このような初期着色傾向のために、現在実用に供せられるに至っていない。

本発明者等は、非鉛系安定剤についての広範囲な研究課題において、

(1) 則ち特許第1族金属の酸化物、水酸化物或いは塩基性塩は、無毒性安定剤として従来広く使用されている該金属の高級脂肪酸塩よりもむしろ著しく優れた安定化効果を本質的に有すると共に、これらの高級脂肪酸塩に比して塩化ビニル樹脂に対して優れた加工性を与えること、

(2) しかしながら、前記金属、例えばカルシウム或いは亜鉛の酸化物、水酸化物或いは塩基性塩は、これを他の複合安定剤成分と共に塩化ビニル樹脂に配合した場合でも、該樹脂を配合初期に着色する傾向、即ち初期着色が大きく、特に亜鉛の上記化合物は塩化ビニル樹脂の耐熱性の改善効果も至つて小さいこと、及び

(3) かくして、アルカリ土類金属の酸化物、水酸

化物或いは塩基性塩と亜鉛の酸化物、水酸化物、無機酸塩或いは塩基性塩とを特定の量比で組合せ、更にこれに特定の分散媒質を組合せて安定剤組成物とする場合には、上記の述べた安定化効果をそのまま保有しながら、しかも上記の初期着色傾向を完全に解消し、更に塩化ビニル樹脂に優れた加工性を与える安定剤が得られること、

を見出した。

即ち、本発明によれば、

(A) アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物及び塩基性塩から成る群より選ばれたアルカリ土類金属化合物と、

該アルカリ土類金属化合物/重量部当り0.05乃至3重量部の亜鉛の酸化物、水酸化物、無機酸塩或いは塩基性塩から成る群より選ばれた亜鉛化合物とから成る主安定剤、

(B) 塩基含有重合体の加工温度以下の温度で液体乃至は可塑物となる可塑剤、滑剤及び熱可塑性樹脂の少くとも1種から成る第一の分散媒質、

剤を含有する塩基含有重合体用安定剤組成物が提供される。

本発明に使用する主安定剤(A)はアルカリ土類金属、例えばカルシウム、マグネシウム、バリウム或いはストロンチウムの酸化物、水酸化物又は塩基性塩から成るアルカリ土類金属化合物を含有することが、安定化効果と樹脂加工性との望ましい組合せを達成する上で極めて重要である。従来、これらのアルカリ土類金属成分は、高級脂肪酸塩の形で安定剤として使用することが、分散性と安定性の上で好ましいと考えられていた。しかるに、本発明者等は、これらの高級脂肪酸塩は、安定化効果の点で前述したアルカリ土類金属化合物に劣るばかりでなく、むしろ塩基含有重合体の混練操作を十分に妨げ、これにより強度や耐衝撃性に優れた樹脂成形物を製造するという点では、むしろマイナスの効果を示すことを知所したのである。かくして、本発明においては、安定化効果が不しかも樹脂加工性に優れた主安定剤として、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物或いは塩基性塩

及び

(C) 多価アルコール系、フェノール系、窒素化合物系、イオウ化合物系或いはリン化合物系の非金属有機安定剤の少くとも1種から成る第二の分散媒質

から成り、前記主安定剤(A)と前記第一及び第二の分散媒質(B+C)とは、

$$A : B + C = 1 : 0.3 \sim 1 : 15$$

の重量比の範囲内にあり、且つ前記第一の分散媒質(B)と第二の分散媒質(C)とは

$$B : C = 1 : 0.1 \sim 1 : 6$$

の重量比の範囲内にあることを特徴とする塩基含有重合体用安定剤組成物が提供される。

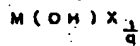
本発明によれば更に、前記主安定剤が、アルカリ土類金属化合物及び亜鉛化合物の外に、該アルカリ土類金属化合物/重量部当り0.05乃至3重量部の無水ケイ酸、亜鉛以外の金属のケイ酸塩、硫酸のオキソ酸塩及びリンのオキソ酸塩、及び周期表第I族及び第II族の金属の酸化物、水酸化物及び塩基性塩から成る群より選ばれた補助安定

と亜鉛の酸化物、水酸化物、ケイ酸亜鉛或いは塩基性塩とを過剰し、且つこれらを主安定剤の樹脂中への分散促進に作用する第一の分散媒質及び初期着色防止等にも有効に作用する第二の分散媒質と組合せることにより、樹脂中への優れた分散性を維持しながら、しかも樹脂に対する熱安定化効果と樹脂加工性との望ましい組合せを有し、更に樹脂の初期着色傾向の著しく改善された塩基含有重合体用安定剤組成物が得られることを見出したのである。

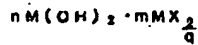
本発明に使用するアルカリ土類金属の酸化物及び水酸化物としては、例えば酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム等があるが、これらの内でも酸化カルシウム及び水酸化カルシウムは入手の容易さ、コスト及び熱安定化効果の点で特に好ましい。

アルカリ土類金属、例えばカルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウムの塩基性塩としては、

式



または



式中、Mは周期律表第Ⅱ族金属を教わし、Xは陽性アニオン、例えばハライドイオン、有機酸イオン、或いは酸性酸化物アニオンを教わし、qはアニオンの価数であり、nとmは任意にとり得る正の整数、特にn/mは1/10より大、特に1/3より大なる数である

で教わされる塩基性塩を挙げることができる。上記式において、酸性アニオンとしては、塩素イオン、臭素イオン等のハライドアニオン；酢酸、プロピオン酸、クエン酸、マレイン酸、ステアリン酸、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、クロトン酸、安息香酸、フタル酸、サリチル酸等のカルボン酸のアニオン；メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ノナフトール、7-ジスルホン酸等のスルホン酸のアニ

オン；炭酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、リン酸、亜リン酸、メタリン酸、塩素酸、チオ硫酸、過マンガノ酸、モリブデン酸、ホウ酸、ケイ酸等の酸性酸化物のアニオンが挙げられる。これらの塩基性塩の適当な例は、塩基性塩化マグネシウム、塩基性塩化カルシウム、塩基性酢酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性炭酸カルシウム、塩基性ホウ酸ベリリウム、塩基性マンガノ酸ベリリウム、塩基性酢リン酸カルシウム、塩基性ケイ酸カルシウム、塩基性ケイ酸マグネシウム等である。

これ等のアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物或いは塩基性塩は単独でも或いは2種以上の組合せて使用することができる。

本発明の重要な特徴の一つは、上述したアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物又は塩基性塩から成るアルカリ土類金属化合物と組合せて、該アルカリ土類金属化合物1重量部当り0.05乃至3重量部、一層好適には0.1乃至1.0重量部の亜鉛の酸化物、水酸化物、無水酸塩又は塩基性塩から成る亜鉛化合物を使用することにある。以下述べた

通り、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物又は塩基性塩は、これを多価アルコールやアミン類又はアミド類の鹽基化合物から成る着色防止剤と組合せて使用した場合にも、塩素含有重合体をかなりの程度に初期着色する。また、亜鉛の酸化物、水酸化物、無水酸塩又は塩基性塩も、アルカリ土類金属の場合と同様に、塩素含有重合体を著しく初期着色するのみならず、塩素含有重合体に対して安定化効果を示さないというよりも、むしろ分解を促進する。しかるに本発明のように、前記アルカリ土類金属の化合物と、亜鉛化合物とを上述した配合比で組合せると、このような初期着色傾向が著しく低減されるのであつて、この事実が示す実施例の腐蝕試験を参照することにより容易に了解されよう。かように、本発明によれば、アルカリ土類金属及び亜鉛成分の両者を酸化物、水酸化物又は塩基性塩の形で使用することにより、樹脂の初期着色傾向が有効に解消されるばかりではなく、両者の相乗作用による優れた樹脂熱安定化効果と樹脂加工性とが達成される。例

えば、アルカリ土類金属成分及び亜鉛成分の何れか一方或いは両方が高融点防酸塩（金属セッケン）の形をしている公知の安定剤組成物は、樹脂に対する初期着色防止効果及び熱安定化効果において本発明の安定剤組成物に劣ると共に、これら公知の安定剤組成物は、樹脂の混練操作を有効に行い、これにより強度や耐衝撃性に優れた樹脂成形品を与えるという目的には至つて不満足なものである。

塩化ビニル樹脂の加工性とは、塩化ビニル樹脂の特性から言つて、その加工温度において十分な混練操作に就することができるか否か、即ち均質且つ一様な可塑化（乃至はゲル化）をなし得るか否かにまつている。このような混練操作を有効に行い得ず、従つて樹脂が均質且つ一様な可塑化乃至はゲル化していない場合には、最終的な樹脂成形物は、機械的性質がプラスチック本来の機械的性質に遠く劣らされているため、耐衝撃性等の性質が低下する。安定剤を配合した樹脂組成物の加工性は、可塑化効率及び混練抵抗率試験により判定することができる。本発明の安定剤組成物は、

下記式

$$E_p = t_{max} \cdot T_p$$

式中、 $t_{max}$  は、塩化ビニル樹脂100重量部  
に安定剤試料も重量部の割合にて配合し、プラ  
ベンダー社製プラスチックコーダーP151にて、

200℃の温度、35 r.p.m. の回転数で混練した  
ときの最大トルク ( $kg \cdot m$ ) を表わし、 $T_p$  は  
混練開始から最大トルクに達する迄の可塑化時  
間 (min) を表わし、 $E_p$  は可塑化効率 ( $kg \cdot$   
 $m \cdot min$ ) を表わす。

て定数される可塑化効率が1%以上、特に好適に  
は1%乃至3%の範囲内にある。即ち、この可塑  
化効率は、取る上限迄の可塑化(ゲル化)時間及  
び最大トルク迄の範囲内で、最大トルクが大きけ  
れば大きい程、また可塑化時間(最大トルクに達  
する迄の時間)が長ければ長い程、塩化ビニル樹  
脂の混練操作が有効に行われ、これにより樹脂成  
形時の可塑化乃至はゲル化がプラスチック本来の  
力学特性に達する迄十分に行われるという事実  
に當っている。

主安定剤成分としてアルカリ土類金属及び/又  
は亜鉛の高酸価防酸塩を使用する従来の安定剤組  
成物は、上述した可塑化効率が1%よりも低い値、  
例えば多くの場合1%以下の値を有するにすぎな  
く、最終成形品の耐衝撃性を十分向上させるに有  
効な樹脂の混練操作を行うことが困難である。こ  
れに対して、本発明によれば、アルカリ土類金属  
の水酸化物等と亜鉛酸化物等とを組合せて主安定  
剤として使用することにより、これらの主安定剤  
がそれ自体塩化ビニル樹脂の加工性、即ち混練性  
を顕著に向上させ得るのである。

また、本発明の安定剤組成物は、下記式

$$R_m = t_{max} = 100/T_p$$

式中、 $t_{max}$  及び  $T_p$  は前述した意味を有し、

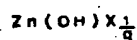
且つ  $R_m$  は混練抵抗率を表わす。

て定数される混練抵抗率が1/1乃至250の範囲  
にある。この混練抵抗率は、塩素含有重合体組成  
物を成形時に混練する際、所謂練りが有効にきい  
ているかどうかの尺度を示している。公知の金属  
系安定剤組成物は何れも上述した混練抵抗  
率が10以下の値を示す。本発明の安定剤組成物

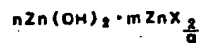
において、塩素含有重合体成形物の用途や成形手  
段に応じて、各成分の配合比を本発明の範囲内で  
変更することにより、樹脂組成物の混練抵抗率を  
所望の範囲に調節することができる。例えば、硬  
質配合の塩化ビニル樹脂組成物を押出成形するよ  
うな用途には、混練抵抗率を1/1乃至50の範囲  
にすることが望ましく、また軟質配合の塩化ビニ  
ル樹脂組成物によるカレンダーシート、電線被覆  
等の各種成形およびパイプ継手等の射出成形をす  
るような用途には、混練抵抗率を50乃至350の  
範囲にすることが望ましい。

亜鉛の酸化物としては、所謂微結晶性の酸化物  
亜鉛でも或いは無定形の酸化物亜鉛でもよく、また  
亜鉛の水酸化物としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  或いは、  
の各種結晶のものでも、或いはゲル状のものでも  
よい。亜鉛の無酸塩類としては、炭酸亜鉛、ケイ  
酸亜鉛、亜リン酸亜鉛、リン酸亜鉛、ホウ酸亜鉛  
等が使用でき、例えば亜鉛成分をケイ酸亜鉛の形  
で使用することにより、アルカリ土類金属成分と  
亜鉛成分との組合せ使用による初期着色防止効果、

耐安定効果、及び樹脂加工性を高い水準に維持し  
ながら、樹脂中への分散性を一層改良することが  
できる。また亜鉛の塩基性塩としては、式



または



式中、 $X$ 、 $n$ 、 $m$  及び  $q$  は前述した意味を有  
する

の塩基性塩を挙げることができ、例えば、塩基性  
塩化亜鉛、塩基性酢酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、塩  
基性ケイ酸亜鉛等が好適に使用される。

本発明において、樹脂の種類や加工機械の種類  
或いは最終成形品の用途に応じて、可塑化効率を  
前述した範囲内で所望の値に調節することができ  
る。例えば、可塑化効率が1%以上の範囲内で成  
る可く低い範囲に調節するときには、第一の分散  
媒質として使用する滑剤の量を調節すればよく、  
また可塑化効率を比較的高いレベルに調節する場  
合には、前記アルカリ土類金属化合物/重量部当

り0.05乃至5重量部の補助安定剤を使用するのがよい。

補助無機安定剤として使用する無水ケイ酸としては、例えばコロイダルシリカ、活性シリカ粉、シリカゲル粉末、ケイ石粉が、またケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸アルミニウム、各種ケイ酸質粘土鉱物或いはその処造物（カオリン、ベントナイト、マイカ粉、タルク、ケイソウ土、酸性白土、活性白土等）を挙げることができる。貧質のオキシ酸塩としては、チオ硫酸、亜硫酸、ピロ亜硫酸、硫酸、メタ重亜硫酸のアンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及びアルミニウム塩を挙げることができる。またリンのオキシ酸塩としてはリン酸、亜リン酸、ホリリン酸のアンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアルミニウム塩を挙げることができる。更に、周期律表第Ⅰ族または第Ⅱ族の金属の酸化物、水酸化物または塩基性塩としては、酸化ナトリウム、酸化カリウム、苛性アルカリ、アルミナゲル、水酸化アルミニウ

ム、塩基性硫酸アルミニウム、塩基性リン酸アルミニウム、塩基性亜硫酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム等を挙げることができる。

本発明のこの態様によれば、前述したアルカリ土類金属化合物及び亜鉛化合物と組合せて、無機補助安定剤を使用することにより、塩基含有重合体に対する熱安定化効果や初期着色防止効果をより向上させることができると共に、アルカリ土類金属化合物と亜鉛化合物との熱安定化効果を添増乃至は増大化することなしに、樹脂の加工性を一層向上させることができる。

本発明において、上述した補助無機安定剤として無水ケイ酸或いはケイ酸質粘土鉱物或いはその処造物を用いることが望ましい。従来、ケイ酸アルカリ土類金属塩の如きケイ酸塩を塩化ビニル樹脂用安定剤として使用すること、及びこのようなケイ酸アルカリ土類金属塩を樹脂に配合すると塩化ビニル樹脂の加工性が向上することは公知である。しかしながら、ケイ酸分とアルカリ土類金属成分とを化学的に結合せしめた安定剤は、塩化

ビニル樹脂に対する熱安定化効果が至つて不満足なものである。これに対して、本発明によれば、アルカリ土類金属を酸化物、水酸化物或いは塩基性塩の形で、またケイ酸分を上記アルカリ土類金属成分と別個に補助安定剤として組合せ使用することにより、前記ケイ酸塩安定剤に比して、塩化ビニル樹脂の加工性を同等か或いはそれ以上の水準に維持しながら熱安定化効果を顕著に改善することが可能となる。

本発明に使用する主安定剤には、所望により上述した化合物以外に、熱安定剤として知られている他の化合物を用いることができる。例えば電機被覆用、各種配管用、或いは建築用等の食品包装容器以外の塩化ビニル樹脂用安定剤の用途には、周期律表第Ⅰ族金属の酸化物、水酸化物或いは塩基性塩と共に、種々の鉛系安定剤、例えば三塩基性硫酸鉛、鉛白、リサージ、二塩基性亜リン酸鉛、ケイ酸鉛、二塩基性ステアリン酸鉛、二塩基性フタル酸鉛、三塩基性マレイン酸鉛等を使用し、これにより鉛系安定剤の相対的な使用量を低減させ

て、安定剤の毒性を著しく低下させることもできる。

本発明においては、

(B) 塩基含有重合体の加工温度以下の温度で液体乃至は可塑物となる可塑剤、清剤及び熱可塑性樹脂の少くとも1種から成る第一の分散媒質、及び

(C) 多価アルコール系、フェノール系、窒素化合物系、イオウ化合物系或いはリン化合物系の非金属有機安定剤の少くとも1種から成る第二の分散媒質

を、前記(B)の主安定剤と組合せて使用する。

上記第一の分散媒質は、塩基含有重合体の加工温度以下の温度で液体乃至は可塑物となることが、安定剤組成物の樹脂中への分散性の点で重要であり、またこの第一の分散媒質は以下に述べる量比の可塑剤、清剤及び熱可塑性樹脂から成ることが前述した主安定剤(B)の熱安定化効果や樹脂加工性を損うことなしに塩基含有重合体中へ各安定剤成分を一様に分散させる上で重要である。

第一の分散媒質の適当な例は次の通りである。

# 1 可溶剤

## 1 フタール酸エステル

フタール酸ジエチル

フタール酸ジ-n-ブチル

フタール酸ジ-1-ブチル

フタール酸ジヘキシル

フタール酸ジ-1-ヘプチル

フタール酸ジオクタール (DOP)

<n-オクタール、3-エチルヘキシル、イソオクタール (オキシ) を含む>

フタール酸ジ-1-ヘプチル-1-ノニル

フタール酸ジ-n-オクタール-n-デシル

フタール酸ジデシル

<n-デシル、1-デシルを含む。>

フタール酸ブチルベンジル

フタール酸ジフェニル

フタール酸ジシクロヘキシル

フタール酸ジメチルシクロヘキシル

フタール酸ジメトキシエチル

## 2 ヒドロキシ多価カルボン酸エステル

酒石酸ジエチル

アセチルクロエン酸トリエチル

アセチルクロエン酸トリブチル

アセチルクロエン酸3-エチルヘキシル

クロエン酸モノイソプロピル

クロエン酸トリブチル

クロエン酸モノ、ジ、トリステアリル

## 3 脂肪酸エステル

アセチルリシノール酸メチル

パルミチン酸エチル

ステアリン酸エチル

ステアリン酸n-ブチル

ステアリン酸アミル

ステアリン酸シクロヘキシル

オレイン酸ブチル

水溶性ジメチルエステル

## 4 多価アルコールエステル

グリセリントリアセテート

グリセリントリアロビオネート

フタール酸ジブトキシエチル

エチルフタリルエチルグリコレート

ブチルフタリルブチルグリコレート

## 5 脂肪族二塩基酸エステル

アジピン酸ジ-1-ブチル

アジピン酸ジオクタール

<3-エチルヘキシル、n-オクタール共>

アジピン酸ジデシル

<1-デシル、n-デシル共>

アジピン酸ジ(n-オクタール-n-デシル)

アジピン酸ジベンジル

セバチン酸ジブチル

<n-ブチル>

セバチン酸ジオクタール

<3-エチルヘキシル、n-オクタール共>

アセライン酸-n-ヘキシル

アセライン酸ジオクタール

<3-エチルヘキシル>

## 6 リン酸エステル

リン酸ジフェニル、3-エチルヘキシル

グリセリントリアセテート

グリセリントリアロビオネート

トリエチレングリコールジカプリレート

トリエチレングリコールジカプレート

ペンタンジオールジイソステアレート

## 7 エポキシ系可溶剤

エポキシ化大豆油

エポキシ化ヒマシ油

エポキシ化アマニ油

エポキシ化サフラワー油

エポキシ化アマニ油脂肪酸ブチル

エポキシステアリン酸オクタール

<1-オクタール、3-エチルヘキシル共>

3-(3-エポキシ)-1, 2-エポキシ

プロパン

## 8 ポリエステル系可溶剤

ポリ(ジエチレングリコール、テルペン無

水マレイン酸付加物) エステル

ポリ(プロピレングリコール、アジピン酸)

エステル

ポリ(1, 3-ブタンジオール、アジピン酸)



エステル  
ポリ(プロピレングリコール、セバチン酸)  
エステル  
ポリ(1,3ブタンジオール、セバチン酸)  
エステル  
ポリ(プロピレングリコール、フタル酸)  
エステル  
ポリ(1,3ブタンジオール、フタル酸)  
エステル  
ポリ(エチレングリコール、アジピン酸)  
エステル  
ポリ(1,4-ヘキサンジオール、アジピン酸)エステル  
アセチル化ポリ(ブタンジオール、アジピン酸)エステル  
＜ブタンジオールは1,3-及び1,4-タイプ＞

# 7. その他

アルキルスルホン酸 ( $C_{12} \sim C_{20}$ )  
フェノールエステル

ヒドロキシステアリン酸

植物脂肪酸一価アルコール

動物または植物油脂またはそれらの脂肪酸エステルを還元または天然ロウを分解蒸留して得られる炭素数4以上のもの。

トリデシルアルコール

4. ポリグリコール

ポリエチレングリコール

分子量 200 ~ 9,300 のもの

ポリプロピレングリコール

分子量 1,000 以上のもの

ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン-ブロック重合体

分子量 1,900 ~ 9,000 のもの

5. アマイド、アミン

高級脂肪酸アマイド

オレイルペルミトアマイド

ステアリルエルカミド

2. ステアロミドエチルステアレート

アルキルスルホン酸 ( $C_{12} \sim C_{20}$ )

クレゾールエステル

水素化ポリブテン

4-tert-ブチルフェニルサリシレート

塩素化パラフィン

## II. 清 剤

1. 脂肪酸炭化水素系

流動パラフィン

工業用白色鉱油

合成パラフィン

石油系ワックス

メトロラタム

無臭脂肪酸炭化水素

2. シリコーン

オルガノポリシロキサン

3. 脂肪酸、脂肪酸アルコール

高級脂肪酸

動物または植物油脂から得られた脂肪酸およびそれらの脂肪酸を水素添加したもので、炭素数が8 ~ 22のもの

エチレンビス脂肪酸アマイド

N,N'-オレオイルステアリルエチレンジアミン

N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)アルキル ( $C_{12} \sim C_{18}$ ) アマイド

N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)ラウロアマイド

Nアルキル ( $C_{12} \sim C_{18}$ ) トリメチレンジアミンと反応したオレイン酸

脂肪酸ジエタノールアミン

ジ(ヒドロキシエチル)ジエレントリアミンモノアセテートのジステアリン酸エステル

4. 一価、多価アルコールの脂肪酸エステル

ステアリン酸n-ブチル

水酸ロジンメチルエステル

セバチン酸ジブチル<n-ブチル>

セバチン酸ジオクタール

<3-エチルヘキシル、n-オクタール共>

グリセリン脂肪酸エステル

グリセリルラクトステアアリル  
 ペンタエリスリトールのステアリン酸エステル  
 ペンタエリスリトールテトラステアレート  
 ソルビタン脂肪酸エステル  
 ポリエチレングリコール脂肪酸エステル  
 ポリエチレングリコールモノステアレート  
 ポリエチレングリコールジラウレート  
 ポリエチレングリコールモノオレエート  
 ポリエチレングリコールジオレエート  
 ポリエチレングリコールヤシ脂肪酸エステル  
 ポリエチレングリコールトール脂肪酸エステル  
 エタンジオールモンタン酸エステル  
 1,3ブタンジオールモンタン酸エステル  
 ジエチレングリコールステアリン酸エステル  
 プロピレングリコール脂肪酸エステル  
 2トリグリセライド、ワックス

水飴食用油脂  
 鶏卵油およびその他の食用油  
 アマニ油  
 パーム油  
 ノーヒドロキシステアリン酸のグリセリンエステル  
 水飴魚油  
 牛 脂  
 スパームアセチワックス  
 モンタンワックス  
 カルナバワックス  
 蜜 糖  
 木 糖  
 一価脂肪酸アルコールと脂肪酸飽和酸エステル  
 <例：硬化油ラウリルステアレート、ステアリルステアレート>  
 ラノリン  
 高級脂肪酸のアルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛及びアルミニウムの塩

( 金属石ケン )

そ の 他

プロピレングリコールアルギネート  
 ジアルキルケトン

■ 無可溶性樹脂

1 塩化ビニルホモポリマー  
 1-1 塩化ビニルホモポリマー  
 塩化ビニルホモポリマー  
 1-2 塩化ビニルコポリマー  
 塩化ビニルと次に挙げるモノマーノ種又はそれ以上とのコポリマー  
 塩化ビニリデン  
 脂肪酸カルボン酸のビニルエステル  
 脂肪酸ノ価アルコールとのエステル  
 アクリル酸エステル  
 メタクリル酸エステル  
 マレイン酸エステル  
 フマル酸エステル  
 イタコン酸エステル

クロトン酸エステル  
 フタル酸エステル  
 飽和脂肪酸ノ価アルコールとのビニルエステル  
 ブタジエン  
 アクリロニトリル  
 メタクリロニトリル  
 アクリル(酸)アミド  
 メタクリル(酸)アミド  
 ステレン  
 ハロゲンあるいはアリル基によつてベンゼン環あるいはビニル基を置換したステレン  
 α-メチルスチレン  
 マレイン酸  
 無水マレイン酸  
 フマル酸  
 イタコン酸  
 アクリル酸  
 メタクリル酸

クロトン酸  
ビニルスルホン酸  
ビニルピロリドン  
脂肪族モノオレフィン  
イソプレン  
クロロプレン  
ジビニルベンゼン  
メチロールアクリルアミド  
メチロールメタクリルアミド  
γ-ノルボルネン-γ, γ-ジカルボン  
酸およびα-ブチルエステル  
アリールアルコール  
エチレン  
プロピレン

1-3 塩化ビニル系ポリマーの後処理物

炭素系塩化ビニルポリマー  
塩ビ、酢ビ、ヒドロキシコポリマー  
塩ビ、酢ビ、ヒドロキシ変性コポリマー  
塩ビ、ビニルアルコールコポリマー

1 スチレン系ポリマー

イソプチレン  
塩化ビニリアン  
1, 3-ブチレンジリコールジメチルメ  
タアクリレート

2 塩素化ポリオレフィン

塩素化ポリエチレン  
その他の塩素化ポリオレフィン

IV 他のポリマー

アクリロニトリルブタジエンコポリマー  
ポリブタジエン  
ブチルゴム  
水素添加ポリブテン  
ポリブテン  
塩化ゴム  
塩酸ゴム  
天然ゴム  
ポリイソプチレン  
塩素化イソプチレン、イソプレンコポリ  
マー  
イソプチレン、イソプレンコポリマー

ポリスチレン、スチレンと次に挙げるモノ  
マーの1種またはそれ以上のコポリマー  
およびそれらの混合物

α-メチルスチレン  
ビニルトルエン  
ジビニルベンゼン  
アクリロニトリル  
ブタジエン  
エチレンオキサイド  
フマル酸エステル  
マレイン酸エステル  
アクリル酸エステル  
メタクリル酸エステル  
アクリル酸  
メタクリル酸  
無水マレイン酸  
メタクリル酸カリウム塩  
メタクリルアミドメチロールエーテル  
ビニルメチルエーテル  
ビニルイソブチルエーテル

エチレン、ビニルエステルコポリマー  
エチレン、アクリル酸エステルコポリマ  
ー

エチレン、プロピレンコポリマー

クロロプレンゴム

ポリウレタン

脂肪族ポリエステル

ポリビニルピロリドン

アクリル酸ブチル、ビニルピロリドンコ  
ポリマー

ポリアクリル酸エステル

ポリメタクリル酸エステル

アクリル酸エステルおよびメタクリル酸  
エステルのコポリマー

アクリル酸エステル

メタクリル酸エステル

アクリル酸およびメタクリル酸のアミ  
ドニトリル

ブタジエン

エチルセルローズ

カルボキシメチルセルローズ  
セルローズアセテートブチレート  
セルローズアセテート  
セルローズアセテートプロピオネート  
ヒドロキシエチルセルローズ  
エチルヒドロキシエチルセルローズ  
ヒドロキシプロピルメチルセルローズ  
メチルセルローズ  
ニトロセルローズ  
セラチン  
デンプン  
デキストリン  
トラガカントゴム  
ポリエチレンアジペート  
ポリビニルエチルエーテル  
ソルビットと（または）酸化エチレンの  
縮合生成物  
コパル (Copal)  
ダマー (Damar)  
エレミ (Elemi)

ギルソナイト  
サンダラック (Sandarac)  
ダマー、コパル、エレミ、サンダラック  
のグライコールエステル  
シエラック (Shellac)  
ウタコールレジン (Utah コール)  
熱可塑性エポキシ樹脂  
クマロンインデン樹脂  
石炭炭化水素樹脂  
テルペン樹脂  
ポリビニルホルマール  
ポリビニルブチラール  
ポリエチレン  
ポリプロピレン  
マレイン酸性ポリエチレン  
ポリビニルアルコール  
ポリビニルステアレート  
アクリル酸エチル、ステレン、またはメ  
タクリル酸とのアクリルアミドでホルム  
アルデヒドおよびブタノールと反応した

もの  
アクリル酸ポリマー  
メタクリル酸ポリマー  
ε-ブツ化エチレン樹脂  
シリコン樹脂  
アクリル酸およびメタクリル酸系コポリ  
マー

アクリル酸ブチル  
・ エチル  
・ メチル  
アクリル酸エチル  
・ メチル  
・ n-プロピル  
アクリル酸  
・ 2-エチルヘキシル  
メタクリル酸グリシジル  
・ n-ヘキシル  
メタクリル酸  
アクリロニトリル  
ブタジエン

フマル酸  
イタコン酸  
ステレン  
酢酸ビニル  
塩化ビニリアン  
ジメチルポリシロキサン-ブタフエニル  
エチルメチルポリシロキサンコポリマー  
ペトロリアムアリサイクリックヘイドロ  
カーボン樹脂またはその水素添加物  
エチレングリコールとモンタンワックス  
の酸基の反応により作られるポリエステ  
ル樹脂  
酢酸ビニルホモポリマー  
酢酸ビニルと次のモノマーの1種または  
それ以上とのコポリマー  
アクリル酸アミド  
アクリル酸  
アクリロニトリル  
メタクリル酸ビシクロ (2, 2, 1)  
ヘプト-2-エン-6

アクリル酸ブチル  
 クロトン酸  
 アクリル酸アシル  
 フマル酸ジブチル  
 マレイン酸ジブチル  
 フタル酸ジブチル  
 フマル酸ジブチル  
 イタコン酸ジブチル  
 マレイン酸ジブチル  
 マレイン酸ジブチル  
 マレイン酸ジブチル  
 ジビニルベンゼン  
 アクリル酸エチル  
 アクリル酸-γ-ブチルヘキシル  
 フマル酸  
 イタコン酸  
 マレイン酸  
 メタクリル酸  
 アクリル酸メチル  
 メタクリル酸メチル  
 マレイン酸モノ-γ-ブチルヘキシル

マレイン酸モノエチル  
 スチレン  
 ビニルブチラール  
 クロトン酸ビニル  
 ビニルヘキソエート  
 塩化ビニリデン  
 ビニルメラルゴネート  
 プロピオン酸ビニル  
 ビニルピロリドン  
 ステアリン酸ビニル  
 スルホン酸ビニル  
 塩化ビニリデンホモポリマー  
 塩化ビニリデンと次のモノマーノ複合体  
 はそれ以上とのコポリマー  
 アクリルアミド  
 アクリル酸  
 アクリロニトリル  
 アクリル酸ブチル  
 メタクリル酸ブチル  
 アクリル酸エチル

メタクリル酸エチル  
 フマル酸  
 イタコン酸  
 メタクリル酸  
 アクリル酸メチル  
 メタクリル酸メチル  
 メタクリル酸オクタデシル  
 アクリル酸プロピル  
 メタクリル酸プロピル  
 スルホン酸ビニル  
 塩化ポリエチレン

これらの第一の分散媒質は1種または2種以上の組合せで使用することができる。例えば、上述した可塑剤、滑剤及び熱可塑性樹脂のうち1種のみを第一の分散媒質として使用することも、或いは可塑剤、滑剤及び熱可塑性樹脂の中から2種以上ずつを選択し、これらの可塑剤、滑剤及び熱可塑剤の2種以上を組合せて第一の分散媒質として使用することもできる。

上述した第一の分散媒質は、塩素含有重合体の

加工温度以下の温度で液体乃至溶融体となることが分散性の上で望ましい。このために、第一の分散媒質は可塑剤及び滑剤の少なくとも1種を含有することが望ましい。また、本発明において分散媒質として使用する熱可塑性樹脂は、単独で、或いは可塑剤又は滑剤との組合せで用いたとき、塩素含有重合体の加工温度以下の温度で、液体乃至可塑物、特に好適には液体乃至溶融体となるようなものであればよい。

また、本発明に使用する第一の分散媒質のうち、例えば高融点樹脂は周期律表第Ⅰ族金属の酸化物、水酸化物或いは塩基性塩と反応する性質を有しているが、第一の分散媒質(Ⅱ)と無機主安定剤(Ⅲ)との間に若干の反応が生じて、無機主安定剤(Ⅲ)が實質的に安定剤組成物に含有される限り、特に支障はない。この事実は本発明の安定剤組成物を、X-線回折に試したとき、周期律表第Ⅰ族金属の酸化物、水酸化物或いは塩基性塩に特有のピークが現われるか否かを検討することにより、容易に知られよう。

本発明の目的に特に好適な第一の分散媒質は、  
 (a) 高級脂肪酸、或いは高級脂肪酸のアルカリ金  
 属、アルカリ土類金属、亜鉛またはアルミニウ  
 ム塩の少くともノ種、及びノ又は  
 (b) 脂肪酸炭化水素系ワックス  
 であり、上記分散媒質(a)及び(b)を、  
 $(a):(b)=1:0.3\sim 1:3$   
 の重量比で含有するものが特に望ましい。

尚、食品包装容器以外の用途で、完全に無毒性  
 にするよりは、むしろ低毒性でしかも安定化効果  
 を増すことが望ましい場合には、前述した第一の  
 分散媒質と共に、少量の高級脂肪酸類を使用する  
 ことが許容される。

本発明の第二の分散媒質は、多価アルコール系、  
 フェノール系、窒素化合物系、イオウ化合物系或  
 いはリン化合物系の非金属系有機安定剤の少くと  
 もノ種から成ることが、荷脂状凝物の初期着色を  
 防止し且つ最終組成物の無安定化作用を向上させ  
 るために特に重要である。

第二の分散媒質の適当な例は次の通りである。

ン

## 2 リン化合物

トリス(ノニルフエニル)ホスファイト

3-tert-ブチル-α(3-tert-ブチル

α-ヒドロキシフェニル)β-メニルビス

(β-ノニルフエニル)ホスファイト

水系α, α'-イソプロピリデンジフェノー  
 ルホスファイト

トリス(ノニルフエニル)ホスファイト-ホ  
 ルムアルデヒド縮合物

## 3 イオウ化合物

チオジプロピオン酸

ジエチルチオジプロピオン酸エステル

ジラウリルチオジプロピオン酸エステル

ジミリスチルチオジプロピオン酸エステル

ジステアリルチオジプロピオン酸エステル

ラウリルステアリルチオジプロピオン酸エス  
 テル

ステアリル-(3, 5-ジメチル-αヒドロ  
 キシベンジル)チオグリコール酸エステル

## 4 窒素化合物

アンモニウム-カリウム酸性リン酸塩

アンモニウム-高級脂肪酸塩

アンモニウム-クエン酸塩

尿素

N, N'-ジフェニルチオ尿素

ヘキサメチレンテトラミン

3-フェニルインドール

β-アミノクロトン酸と下記アルコールとの  
 エステル

・ブタンジオール

<1, 3-および1, 4->

・1, 2-ジプロピレングリコール

・チオジエチレングリコール

・直鎖飽和アルコール

<0.2以上>

N, N'-ジフェニルエチレンジアミン

N, N'-ジサリシラールプロピレンジアミ  
 ン

N, N'-ジ-0-トルイルエチレンジアミ

フェノチアジン

フェノール系

アルキルガレート

<プロピル, オクチル, ドデシル>

ブアック脂

p-メトキシフェノール

アルキル化フェノール

ステレン化フェノール

ステレン化クレゾール

ブチル化ステレン化クレゾール

フェニルフェノール

メチルサリシレート

フェニルサリシレート

p-tert-ブチル-フェニルサリシレート

メチル-p-ヒドロキシベンゾエート

プロピル-p-ヒドロキシベンゾエート

ヒドロキノンモノベンジルエーテル

ブチル化ヒドロキシトルエン

2, 5-ジ-tert-アミルヒドロキノン

α-ヒドロキシメチル2, 6-ジ-tert-

## ブチルフエノール

2, 6-ジ-tert-ブチル-p-フェニル  
フェノール

4, 6-ジノニル-o-クレゾール

ブチル化ヒドロキシアニソール

4, 4'-ジ-ヒドロキシ-ジフェニルプロパ  
ン-2, 2'

ポリブチル化(混合物)4, 4'-イソプロ  
ピリデンジフェノール

2, 3-メチレンビス(4-メチル-6-  
tert-ブチルフエノール)

2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-  
tert-ブチルフエノール)

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-  
tert-オクチルフエノール)

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-  
ノニルフエノール)

2, 2'-メチレンビス(6-(1-メチル  
シクロヘキシル)p-クレゾール)

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-

ル)フェノキシ-1, 3, 5-トリアジン

チオビス-[メチル・ブチルフエノール]

4, 4'-チオビス-[6-tert-ブチル  
-m-クレゾール]

2, 4, 5-トリヒドロキシブチロフェノン

3-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノ  
ン

3-ヒドロキシ-4-ロ-オクトキシベンゾ  
フェノン

2, 2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベ  
ンゾフェノン

2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カル  
ボキシベンゾフェノン

2-(3'-ヒドロキシ-5'-メチルフエ  
ニル)ベンゾトリアゾール

2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブ  
チル-5'-メチルフエニル)-5-クロロベ  
ンゾトリアゾール

2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-  
tert-ブチルフエニル)-5-クロロベンゾ

ノニルフエノール)及び2, 6-ビス(2-ハ  
イドロオキシ-3-ノニル-5-メチルベンジ  
ル)-p-クレゾールの混合物

4, 4'-ナチリアンビス(6-tert-ブ  
チル-m-クレゾール)

トリス(3-メチル-4'-ヒドロキシ-5-  
tert-ブチルフエニル)ブタン

テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-  
ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニ  
ル)プロピオネート]メタン

1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリ  
ス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロ  
キシベンジル)ベンゼン

o-オクタデシル-β-(4'-ヒドロキシ  
-3', 5'-ジ-tert-ブチルフエニル)  
プロピオネート

H-n-アルキル-H'-(カルボキシメチ  
ル)H, H'-トリメチレンジグリシン

2-n-オクチル・チオ-4, 6-ジ(4'-  
ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチ

## トリアゾール

## 5 多価アルコール

1, 3-ブタンジオール

プロピレンジリコール

ジプロピレンジリコール

トリエチレンジリコール

グリセリン

ジグリセリン

モノ及びジペンタエリスリトール

マンニトール

ソルビトール

グルコース

フラクトース

トリメチロールプロパン

これらの第二の分散媒質も1種または2種以上  
の組合せで使用する事ができる。

これらの多価アルコール系、フェノール系、窒  
素化合物系、イオウ化合物系或いはリン化合物系  
の非金属有機安定剤は何れも、安定剤配合樹脂組  
成物の初期着色傾向を防止し且つ樹脂成形物の安

定性を向上させる作用を有するが、その用途によって具体的な安定剤を選択するのがよい。例えばリン化合物系、イオウ化合物系の有機安定剤は、樹脂の熱劣化（熱波成）を防止する作用が大であり、またフェノール系の有機安定剤は酸化防止作用が大である。一方、多価アルコール系、窒素化合物系の有機安定剤は、初期着色傾向を抑制する作用に優れている。

本発明の好適態様によれば、

- (a) 窒素化合物系有機安定剤と、
- (b) 多価アルコール系有機安定剤とを、

$$(a) : (b) = 1 : 0.05 \sim 1 : 5$$

按に  $1 : 0.3 \sim 1 : 3$

の重量比で組合せて第二の分散媒質として使用することにより、安定剤配合樹脂組成物の初期着色傾向を完全に防止し、且つ樹脂成形品の熱安定性を更に向上させることができる。

本発明において、上記第一の分散媒質(b)及び第二の分散媒質(c)は、主安定剤(a)に対して、

$$A : B + C = 1 : 0.3 \text{ 乃至 } 1 : 15$$

分散媒質の配合比が上記範囲よりも少ない場合には、最終的な樹脂成形品の熱安定化効果や初期着色防止効果が幾分失われることになり、一方第二の分散媒質の配合比が上記範囲よりも多い場合には、安定剤各成分の樹脂への分散性が本発明の場合よりも低下すると共に、熱安定化効果が減殺されることになる。

本発明によれば、上記主安定剤(a)、第一の分散媒質(b)及び第二の分散媒質(c)を、上記の量比で組合せることにより、優れた樹脂加工性、樹脂中への分散性及び初期着色防止効果を維持しながら、樹脂成形品の熱安定性を顕著に改善することができる。

本発明の安定剤組成物には、上述した必須成分の外に、それ自体周知の無害安定剤を本発明の本質を失わない範囲で配合することができる。例えば、本発明の組成物には、

$\text{Sn(II)}$  - ステアリン酸塩

$\text{Sn(II)}$  - オレイン酸塩

ブチルチオステアリン酸

特に  $1 : 0.7$  乃至  $1 : 3$

の重量比で使用する。即ち、主安定剤(a)に対する分散媒質の総量( $B + C$ )の比が  $1 : 0.3$  よりも小さい場合には、各安定剤成分を塩素含有重合体中に均一に且つ迅速に分散させることが困難となり、また樹脂配合時における最大トルクがあまりにも大きくなつたり、早期ゲル化が生じる傾向がある。一方、主安定剤(a)と分散媒質( $B + C$ )との比が  $1 : 1.5$  よりも大きい場合には、前述した可塑化効率( $E_p$ )が低下し、本発明の主安定剤(a)の優れた樹脂加工性という利点が失われることになる。本発明によれば、第一及び第二の分散媒質を上述した量比で使用することにより、可塑化効率を最適な範囲に維持しながら、樹脂中への均一な分散性を確保することができる。

本発明において、第一の分散媒質(b)と第二の分散媒質(c)との配合比も、

$$B : C = 1 : 0.1 \text{ 乃至 } 1 : 6$$

特に  $1 : 0.3$  乃至  $1 : 4$

の範囲にあることが重要である。即ち、第二の分

ジ-n-オクテル錫ラウリン酸塩  
ジ-n-オクテル錫マレイン酸塩ポリマー  
ジ-n-オクテル錫マレイン酸エステル塩  
ジ-n-オクテル錫ビス(イソオクテルチオグリコール酸エステル)塩  
ジ-n-オクテル錫ノ、4-ブタンジオールジチオグリコール酸塩  
ジ-n-オクテル錫チオ安息香酸塩3エチルヘキシルチオグリコール酸エステル塩  
等の有機スズ安定剤を所望に応じ配合することができる。

本発明の安定剤組成物は粉末の形でも或いは粒状の形でも使用することができる。しかしながら、取扱いの容易さ並びに活性の持続性の点では粒状物の形で使用するのが望ましい。

本発明の粒状タイプの安定剤組成物は、用いる3成分(a)、(b)及び(c)の種類や配合比に応じて、種々の配合及び造粒方式で製造することができる。この場合、主安定剤(a)を分散媒質( $B + C$ )で完全に被覆、一体化して、粉化率が30%以下の粒



状体とすることが好ましい。

例えば、用いる分散媒質が常態で液体である場合には、この分散媒質(B、C)と主安定剤(A)とをそれぞれ周知の混合装置乃至は撈拌装置を用いて混合することにより、主安定剤(A)を分散媒質(B、C)で被覆された混合物とすることができ、また、分散媒質(B、C)が常態で半固体乃至は固体である場合には、主安定剤(A)と分散媒質(B、C)とを、造粒媒質が液体乃至熔融体となるような温度条件下に混合して、前記と同様な混合物とすることができる。勿論、このような温度は、外部加熱によつても、或いは混合時の摩擦熱を利用してよい。また、造粒媒質は、無機安定剤を一緒に被覆することのみが重要であるから、完全に熔融していなくても、所謂シンターリングを生じるような条件であつてよい。更に分散媒質(B、C)が比較的高い熔融温度を有する場合、或いはその使用量が少ない場合には、水；アルコール、エーテル、ケトン等の極性有機溶媒；芳香族炭化水素等の非極性有機溶媒を用いて、主安定

を行う。

o) 流動造粒法

流動層、噴流層を用いて混和物の造粒を行う。

r) 解砕造粒法

前述した混和物或いはその冷却物を剪断力により解砕しつつ造粒する。

q) 押し出し造粒法

前述した混和物をダイスあるいは金網等から押し出し造粒する。

h) 噴射造粒法(噴霧乾燥造粒法)

熔融した造粒媒質を含む混和物を気流中に液滴状に分散させ、冷却固化して或いは乾燥して造粒を行う。

i) フレイキング造粒法

混和物を板の上に薄膜上に付着させ、固化した後それぞれ自体の収縮力により或いはナイフで削り取ることにによりフレーク状に造粒する。

j) 板上滴下造粒法

前記h)の混和物を冷却された板上に滴下させ、半球状の粒状物に成形する。

剤と造粒媒質との混和を行うこともできる。

上述した混和物は、混和物の性質に応じて、それぞれ周知の造粒手段により造粒される。このような造粒手段の適当な例は、昭和43年発行「化学工学便覧」第833頁以下に詳細に記載されている。尚、混和操作と造粒操作とは別々に行つても或いは同時に行つてもよい。以下、その数例を挙げて説明する。

a) 転動造粒法

ドラム型、さら型の造粒機を使用し、無機安定剤(A)と液状の造粒用分散媒質(B、C)とを混和しながら造粒する。

b) 振動造粒法

振動を加える以外はa)と同様に造粒する。

c) 焼結造粒法

焼結炉中で造粒用分散媒質(B、C)の融解を利用して造粒を行う。

d) 混合造粒法

ブレンダー、ヘンシェルミキサー、ピンダニューレーター等を利用して、混和と同時に造粒

k) 回転円板造粒法

前記h)の混和物を回転円板上に滴下させ、遠心力により飛散させて球状に造粒する。

l) 鋳造造粒法

前記h)の混和物を型内に鋳込んで造粒する。

本発明の粒状タイプの安定剤組成物は塩素含有重合体への配合が容易に行われるように、一般に0.06乃至2mm、特に0.07乃至0.50mmの粒径を有することが望ましい。粒状体の形状には特に制限はなく、用いる造粒法によつて、例えば球状、半球状、ビーズ状、円筒形状、角状、顆粒状、レンズ状、砂粒状、不定形状等の任意の形状をとり得る。

本発明の安定剤組成物は、塩素含有重合体、例えば塩化ビニルホモポリマー、塩化ビニルコポリマー等の塩化ビニル樹脂塩化ビニル樹脂を含有するポリマー・ブレンド；塩化ビニリデン樹脂；塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化ポリオレフィン；塩素化ポリ塩化ビニル；クロブレン、塩素化イソブチレン等の塩素含有ポ

ム等に対する無毒性乃至は低毒性の安定剤として有用である。

本発明の安定剤組成物には、所謂ワジパッケージ配合剤として、上述した三成分(A)(B)及び(C)の外に、種々の配合剤、例えば着色剤、充填剤、化学発泡剤、界面活性剤、防熱剤、防カビ剤、帯電防止剤、防曇剤等を含有せしめることができる。

本発明を次の実施例にて説明する。

#### 実施例1

本実施例において、水酸化カルシウムと酸化亜鉛を主無機安定剤とした複合安定剤組成物について説明する。

複合安定剤の配合割合としては、水酸化カルシウム1.2部(重量部、以下本明細書において“部”と記載するものは特記しない限り、重量部を示す)、酸化亜鉛0.3部、ステアリン酸1.5部、鉱油ワックス2.0、ペンタエリスリトール0.5部および1,4-ブタジオールβ-アミノクロトン酸エステル0.5部を選び、充分均質に混合して粉末複合安定剤組成物(1-1)とした。

条件下にバクロし、そのバクロ時間によるシートの熱劣化による着色状態を観察し、この時の着色状態を0、1、2、3、4、5の6段階で評価表現し、この時の0を無着色とし、着色状態の進行と共に数字を大きくし、全く黒色化したものを5とし、熱劣化状態を見て熱安定性の評価試験とした。また特に、バクロ15分までを初期着色として、この初期着色性を評価ポイントの1つとして表示した。

分熱性：塩化ビニル樹脂(スミリットBX)100部にカーボンブラック0.05部を均一に混合したもの100部に対してDOP(協和醸造製)60部および各種安定剤6部を加えたものを前記混練ロールで10分間混練し、約0.3mmの黒色シートとして取り出す、この時のシートを観察して、シート上に白点が観察される場合は安定剤がシート中に良く分散されていないためであり、この白点の数が多いもの程、分熱性不良とした。

耐発泡性：塩化ビニル樹脂(ゼオン103EP)100部に複合安定剤組成物を各々3、4、5、

また一方、上記粉末複合安定剤を110°Cで溶解後噴霧造粒法にて造粒し、33~200メッシュの粉状複合安定剤組成物(1-2)とし、また混練装置を用いて、溶解された鉱油ワックス中に主安定剤および第2分熱媒質を添加混練しておいてからステアリン酸を加え軽く混練し、糸状に押し出し造粒して、粉状複合安定剤組成物(1-3)とした。

上記複合安定剤を用いて塩化ビニル樹脂シートを加工した際の諸物性として、熱安定性、分熱性、耐発泡性、可塑化効率、混練抵抗率および複合安定剤そのものを2倍回折した時の代表的組成物と、粒状の場合の粉化率を各々下記の方法によつて試験測定した。

熱安定性：塩化ビニル樹脂(ゼオン103EP)100部に対して、各々の複合安定剤組成物6.0部を加え、3.5インチ混練ロールにて160°Cで5分間混練し、次いで約0.3mmのシートとして取り出し、このシートを約3×10mmに切断し、180°Cに保たれたギヤオープン中で、その温度

および10部加え、熱安定性の場合と同様の操作によつて得たシートを切断して、3枚重ねにして、170°Cで5分予熱、5分100kg/cm<sup>2</sup>で加圧、さらに水冷で5分150kg/cm<sup>2</sup>でプレスして、約1mm厚のシートに加工成形し、この成形されたシートを190°Cに保たれたギヤオープン中にバクロし、その時シート表面上に発泡を生ずる時間を測定し、この時、その発泡にいたる時間が長い、耐発泡性が良好であるとした。

可塑化効率：混練抵抗試験機(プラベンダー社製プラスコーダー(PLASTI-CORDER)P15/型)に60mmの付属ロール式ミキサーを取り付け、塩化ビニル樹脂(ゼオン103EP)100部に各安定剤試料6.0部の割合で秤り取り、混合して上記ミキサーにその混合物から53gを仕込み、温度200°C、回転数35rpmで混練し、この時の温度条件下における混練による樹脂混合物の可塑化状態を経時的に測定し、その時生ずる混練抵抗をトルク(kgm)としてチャートに記録させ、その混練抵抗のトルクが最大になつた時を可塑化時点

として、それに要した時間を可塑化時間( $T_p$ )(分)としてこの時の最大トルク(max)( $Kg \cdot m$ )を読み取り、この結果より、塩化ビニル樹脂を実際に成形加工する際に有効な可塑化効率( $E_p$ )を次式によつて求めた。

$$E_p = T_p / \max$$

混練抵抗力：可塑化効率の測定試験方法と同様にして、混練抵抗試験機を用いて、最大トルク(max)( $Kg \cdot m$ )と可塑化時間( $T_p$ )(分)を求め、下記式により混練抵抗力( $R_m$ )を算出した。

$$R_m = \max \times 100 / T_p$$

X線回折：複合安定剤組成物をX線回折装置(理学電機製ガイガーフレックス2001型)を用いて、Cu K $\alpha$ のターゲットを用いて粉末法にてチャートに記録し、そのチャートよりきたる組成を同定した。

粉化率：200メッシュ篩通過部分を除去した粒状複合安定剤組成物50g(80)を200ccのフクリル製サンプルチューブに採り、水平振盪機で200回/分在復で15分間振盪した後、再度

200メッシュ篩で篩別し、その200メッシュ篩の通過量( $P_{200}$ )から下記式により粉化率(P)を算出した。

$$P = \frac{P_{200}}{80} \times 100$$

以上の結果を第1表に表示する。

なお、比較例(1-A)として、本実施例の水酸化カルシウムおよび酸化亜鉛に相当する配合部数をそれぞれステアリン酸カルシウム1.2部およびステアリン酸亜鉛0.3部に代えて、他は本実施例複合安定剤組成物(1-1)と同様の配合にして、充分均質に混合した金属石ケン系複合安定剤組成物を選び、また比較例(1-B)として、ステアリン酸2部、二塩基性ステアリン酸鉛0.3部、ステアリン酸カルシウム0.4部およびステアリン酸0.3部の配合による市販の鉛系粒状安定剤組成物を選び、それぞれ前記の諸物性の試験測定を同様に行いその結果を第1表に併せ表示する。

以上の結果から、水酸化カルシウムおよび酸化亜鉛を主無機安定剤として、複合安定剤組成物と

することによつて、粉末状であれ、粒状であれ、熱安定性の上で市販鉛系安定剤に劣ることなく、しかも従来の無毒性安定剤であるステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛による配合に較べて可塑化効率即ち成型加工時の混練に必要な混練抵抗が良好であり、もしも更に必要であれば加工時の可塑化効率を低く求めるときは溶剤を添加することによつて希望とする可塑化効率に納めることが可能であることを示しており、このことは添付図1および2からも金属石ケン系では、加工時に必要な可塑化効率が大変低く、この効率を熱安定性を低下させずに他の添加物で上げることが困難であるに反して、本実施例の組成物が容易に硬むところの可塑化効率に調整可能であることが理解される。また本実施例による組成物が水酸化物を含有しているにもかかわらず耐発泡性試験においてむしろ金属石ケン系より良好な結果をしめし、しかもこの組成配合で溶融法により粒状化することが可能であり、しかもなおこうした熱処理を受け九組成物においてさえも組成物中に水酸化物が存

在することがX線回折からも確認され、本実施例による組成物が塩素含有重合体用熱安定剤として良好であることが理解される。

第 1 表

		本 実 施 例			比 較 例	
		1 - 1	1 - 2	1 - 3	1 - A	1 - B
		粉 末	粒 状	粒 状	金属石けん系	鉛 系
熱安定性	パクロ前	0	0	0	0	0
	パクロ15分後	0	0	0	1	1
	パクロ30分後	1	1	1	3	1
	パクロ40分後	3	3	3	4	2
	パクロ90分後	4	4	4	5	4
	初期着色性	良	良	良	やや良	やや良
分散性		白点認められず	白点認められず	白点認められず	白点認められず	白点認められず
耐発泡性 (分)	3 (重量部)	90	90	90	45	90
	4 "	100	100	100	50	100
	6 "	115	115	115	60	115
	8 "	130	130	130	65	125
	10 "	145	145	145	70	145
最大トルク (kg-m)		263	235	260	295	262
可塑化時間 (分)		225	230	230	195	235
可塑化効率 (E <sub>p</sub> )		2162	1899	2158	1921	2499
屈曲抵抗率 (R <sub>m</sub> )		2176	2263	2558	283	2202
主 成 分		水酸化カルシウム	水酸化カルシウム	水酸化カルシウム	ステアリン酸カルシウム	
(主安定剤)		酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	ステアリン酸亜鉛	
粉 化 率 (%)			0.48	0.22		0.72

本発明において、第2の分散性成分として、ステアリン酸、パルミチン酸等の高級脂肪酸を使用する場合には、用いるアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物或いは塩基性塩、並びに亜鉛成分と前記高級脂肪酸との間に実質上反応が生じないようにすることが、最終樹脂組成物の可塑化効率及び屈曲抵抗率を所望の水準に維持するために重要である。このために、各安定剤成分の配合に際して、上述した反応を抑制するような種々の手段を採用し得る。このような配成は、安定剤組成物を粒状の形態にする場合に特に必要となる。例えば、このために、(1)各安定剤成分を、金属石けんが生じないような低い温度、例えば60℃以下の温度で、乾式で或いは非極性溶媒を用いる湿式法で、混練乃至造粒を行う、(2)活性のあるアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物或いは塩基性塩並びに亜鉛の酸化物、水酸化物等を、それ自体不活性な分散性成分、例えば可塑剤、不活性な滑剤（脂肪酸炭化水素系滑剤、ポリシロキサン）、熱可塑性樹脂等によって被覆し、しかる後、この被覆物と高級脂肪酸とを混和

し造粒する等の手段を用いることができる。この後者の方法によれば、混和をかなり高温で行う場合にも、金属石けんの生成反応が実質的に抑制され、分散性並びに混練性に優れた粒状安定剤が得られる。

#### 実施例3

本実施例において、酸化亜鉛に加えて、種々のアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、および塩基性塩を用いて主無機安定剤とし、複合安定剤組成物とした場合について説明する。

種々のアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、および塩基性塩としては第2表に示す各化合物12種類を選び、それぞれ第2表に示す配合処方、実施例1の場合と同様にして酸化亜鉛0.3部、ステアリン酸1.5部、鉱油ワックス2.0、ペンタエリスリトール0.5部および1,4-ブタンジオールβ-アミノクロトン酸エステル0.5部を加え、充分均質に混合して、各々12種の複合安定剤組成物（2-1、……、2-12）とした。

なおまた比較例として、前記アルカリ土類金属

の化合物の配合処方に代えてそれぞれ対応する金属のステアリン酸塩に置き換えて、他は前記と同様ステアリン酸、鉱油ワックス、メンタエリスリトールおよび、4ブタンオールβアミノクロトン酸エステルを配合して、粉末複合安定剤組成物(2-A、……、2-F)の6種類を選んだ。

上記の各粉末複合安定剤組成物について、実施例1に記載と同様の方法によつて熱安定性混練抵抗率および可塑化効率を試験測定し、その結果を第2表に表示する。

以上の結果、本実施例の組成物はいずれの場合も比較例に較べて熱安定性が良好であるばかりでなく、成型加工時の目安となる混練抵抗試験機による可塑化時間と最大トルクとのバランスが良好であり、可塑化効率および混練抵抗率いずれの場合も $R_p = 1/4$ および $R_m = 1/5$ より高い値を示し、樹脂加工に良好な条件を作りうる安定剤組成物であることが理解される。

第 2 表

安定剤試料番号		1-1	2-1	3-A	3-B	3-C	3-D	3-E	3-F	3-G	3-H	3-I	3-J	3-K	3-L	3-M	3-N	3-O	3-P	3-Q	3-R	3-S	3-T	3-U	3-V	3-W	3-X	3-Y	3-Z
主安定剤(A)配合処方(部)	酸化カルシウム		10																										
	酸化マグネシウム		0.3																										
	水酸化カルシウム	1.3																									10	10	
	水酸化マグネシウム				1.3																								
	水酸化ストロンチウム					1.3																							
	水酸化バリウム						1.3																						
	塩基性炭酸カルシウム																										0.3		
	塩基性炭酸マグネシウム																											0.3	
	塩基性ケイ酸カルシウム系1																												
	塩基性ケイ酸マグネシウム系3																												
	塩基性ステアリン酸カルシウム系3																												
配合安定剤(部)	ステアリン酸カルシウム			10																									
	ステアリン酸マグネシウム			0.3		1.3																							
	ステアリン酸ストロンチウム						1.3																						
	ステアリン酸バリウム							1.3																					
	ステアリン酸亜鉛			0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3	
熱安定性	バクロー前	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	バクロー15分後	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	バクロー30分後	1	1	3	1.3	3	1	3	0	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	バクロー60分後	3	4	5	3	5	3	5	3	3	3	4	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	バクロー90分後	4	5		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	初期着色性	良	良	やや良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	
試験結果	最大トルク(R <sub>p</sub> -m)	24.3	25.4	270	251	275	233	283	285	10	281	293	330	243	281	253	343	273	259	257	257	257	257	257	257	257	257	257	
	可塑化時間(分)	8.25	8.25	1800	8.30	11.50	14.67	1300	12.3	1000	697	1073	683	947	1380	800	530	819	833	857	857	857	857	857	857	857	857	857	
	可塑化効率(R <sub>p</sub> )	3143	3348	1360	3373	897	3129	1080	2243	1000	1932	1021	1491	3077	1297	1268	1813	2330	2137	2157	2157	2157	2157	2157	2157	2157	2157	2157	
	混練抵抗率(R <sub>m</sub> )	3176	3248	319	2493	478	1531	638	3653	1000	9072	583	9266	3600	570	7060	6453	3381	3109	3020	3020	3020	3020	3020	3020	3020	3020	3020	

※1  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ※2  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgSiO}_3$ ※3  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{CaO} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$

## 実施例 3

本実施例において、主安定剤としての亜鉛化合物として、酸化物、水酸化物、無機酸塩および塩基性塩を選び、種々の量割合で配合した複合安定剤組成物について説明する。

亜鉛化合物としては、水酸化亜鉛、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、リン酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、ケイ酸亜鉛、塩基性ケイ酸亜鉛および塩基性ステアリン酸亜鉛を選び、それぞれ、第3表に示す配合処方にしたがい、その他は実施例1の場合と同様にして、水酸化カルシウム1.2部、ステアリン酸1.5部、鉱油ワックス2.0、ペンタエリスリトール0.5部および1,4-ブタジオールβ-アミノクロトン酸エステル0.5部をそれぞれ加え、充分均質に混合して、10種の安定剤組成物(J-1、……、J-10)とした。なお比較例として(J-A)では水酸化カルシウムを配合しない場合、また(J-B)は添加量の少ない場合、(J-C)では亜鉛化合物を全く添加しなかつた場合を選び同様に安定剤組成物とした。

これら各上記の安定剤組成物について実施例1に記載と同様の方法によつて、熱安定性、可塑化効率および湿熱抵抗率を試験測定し、その結果を第3表に併せ表示する。

以上の結果、亜鉛の種々の化合物を選び、添加しておくと、添加しなかつた場合は熱安定性の劣化が激しいのに反して、酸化カルシウム1部に対して、亜鉛化合物0.05部以上配合する場合は、その添加による相乗効果が顕著に現われ、ことに初期着色を軽減させる上で有効であり、良好な安定剤組成物となることが理解される。

第 3 表

安定剤試料番号		J-1	J-2	J-3	J-4	J-5	J-6	J-7	J-8	J-9	J-10	J-A	J-B	J-C
亜鉛化合物(部)	水酸化亜鉛		0.3											
	酸化亜鉛	0.3					0.2	0.2	0.2		0.06	2.3	2.8	0.03
	炭酸亜鉛						0.1							
	リン酸亜鉛							0.1						
	硫酸亜鉛								0.1					
	塩基性炭酸亜鉛			0.3										
	ケイ酸亜鉛				0.3									
試験結果	塩基性ケイ酸亜鉛※1					0.3				2.8				
	塩基性ステアリン酸亜鉛※2						0.3							
	バクログ前	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	バクログ15分後	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	5	3
	バクログ30分後	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	3	3	3
	バクログ60分後	3	3	3	3	3	3	3	3	5	5	8	8	5
	バクログ90分後	4	4	4.5	4	5	5	5	5	8	5	5	5	
結果	初期着色性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	やや良	良	悪	悪
	最大トルク (kg-m)	262	278	280	292	284	251	254	249	254	254	240	275	232
	可塑化時間 (分)	825	795	800	625	630	875	860	891	825	483	850	733	825
	可塑化効率 (Bp)	2162	2155	2240	1825	1775	2194	2184	2218	2095	1210	2040	2016	1886
	湿熱抵抗率 (Rm)	3176	3287	3500	4672	4349	2869	2853	2794	3077	7329	2824	3232	3508

※1:  $Zn(OH)_2 \cdot 3.5H_2O$ ※2:  $Zn(OH)_2 \cdot 2.5H_2O \cdot 0.17H_2S \cdot 0.00$

## 実施例 4

本実施例において、複合安定剤組成物中の第1分剤炭質を種々変えた場合について説明する。

無機安定剤としては、実施例1の場合と同様に水酸化カルシウム1.2部および酸化亜鉛0.3部を選び、第2分剤炭質も実施例1の場合と同様にペンタエリスリトール0.5部と1,4-ブタジオールβアミノクロトン酸エステル0.5部を選び、第1分剤炭質には第4表に表示の配合処方により、13種の分剤炭質を選び、実施例1と同様にして、均質な13種の複合安定剤組成物(4-1、……、4-13)とした。

なお、4-7のPVC樹脂を用いた場合はPVC樹脂(ゼオン10Ep)をテトラヒドロフラン溶解して、その30%溶液を用いて、樹脂が0.3部含むように添加配合した。また、4-14のステレン+アクリル酸重合体および4-15の石油炭化水素の場合は、それぞれトルエンに溶解しておいてからそれぞれ添加配合して複合安定剤組成物とした。

上記の各複合安定剤組成物について、実施例1に記載と同様の方法によつて、熱安定性、分砕性、混練抵抗率および可塑化効率を試験測定し、その結果を第4表に表示する。

以上の結果、各種の第1分剤炭質を用いた時にも、塩化ビニル樹脂に混練した場合、その安定剤の良好な分散性を示すのみならず、成型加工時の目安となる混練抵抗試験において、良好な可塑化効率を示すことが理解される。

第 4 表

安定剤試料番号	1-1	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	4-9	4-10	4-11	4-12	4-13	4-14	4-15
	1-1	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	4-9	4-10	4-11	4-12	4-13	4-14	4-15
ステアリン酸	15	25			15	15	15	15	15	15	0.5	15	10	10	15	15
油ワックス	20		25				2		10		15	15	20	10		
ポリエチレンワックス				25					10							
ステアリルアルコール					20											
ステアリン酸モノグリセリド						20										
ステアリン酸ブチル							20									
エポキシ化大豆油								20								
ステアリン酸カリウム											0.5	0.5		0.5		
ステアリン酸カルシウム													0.5	0.5		
ステアリン酸亜鉛											0.5			0.5		
PVC樹脂										0.3						
ステレン+アクリル酸重合体															0.5	1
石油炭化水素樹脂																0.5
分 散 性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
熱安定性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
パクロ15分後	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
パクロ30分後	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1	2	1	1	1	1	1
パクロ60分後	3	3	3	3	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
パクロ90分後	4	4	5	5	5	4.5	4.5	4	4	4	4	4	4	4	4	4
初期着色性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
最大トルク (kg-cm)	262	260	300	326	340	365	356	363	270	305	255	250	275	270	395	390
可塑化時間 (分)	225	283	269	200	330	335	425	400	233	200	2153	2033	1223	1800	433	225
可塑化効率 (Ep)	3162	3036	3301	3252	1870	1876	2235	2178	2299	2490	5567	5053	4904	3252	1210	2505
混練抵抗率 (Rm)	3174	3220	3211	4639	6482	6932	3960	6030	3281	3213	1165	1230	1562	1829	9122	9121

### 实施例 5

本実施例において、複合安定剤中の非金属有機化合物である第2分助燃質(c)を種々変えた場合について説明する。

無機安定剤としては、実施例 1 の場合と同様に、水酸化カルシウム 1.2 部および酸化亜鉛 0.3 部を通じ、第 1 分岐媒質も実施例 1 の場合と同様にステアリン酸 1.5 部と軟油ワックス 2.0 部を通じ、第 2 分岐媒質には、第 3 表に表示する步価アルコール、含硫素化合物、フェノール系化合物、リン化合物、イオウ化合物から 13 種類を通じ、第 3 表に表示するそれぞれの配合処方に添加配合し、充分均質に混合し、20 種の複合安定剤組成物とした。

上記各複合安定剤組成物について、実施例1に記載と同様な方法によつて、熱安定性および可塑化効率を試験測定し、その結果を第5表に表示する。

以上の結果、各種の第2分散媒質を用いた場合でも、塩化ビニル樹脂に混練した場合、熱安定性

良好にすぐれた成型加工特性を示し得る複合安定剤組成物であることが理解される。

第 5 表

[illegible]



## 実施例 6

本実施例において、主安定剤(A)、第1分断媒質(B)および非金属有機化合物の第2分断媒質(C)のそれぞれの配合処方を変えて均質混合した複合安定剤について説明する。

主安定剤(A)、第1分断媒質(B)および第2分断媒質(C)には、第6表に表示する各種を選び、その配合処方、第6表に表示する配合割合にしたがい、実施例1と同様に、均質に混合し、複合安定剤組成物とした。

上記各複合安定剤組成物について、実施例1に記載と同様な方法によつて、熱安定性および可塑化効率を試験測定し、その結果を第6表に表示する。

以上の結果、複合安定剤組成物の配合内容を種々変化させた場合、いずれの場合も良好な複合安定剤としての効果を発揮することが理解される。

第 6 表

安定剤試料番号		1-1	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7	6-8	6-9	6-10	6-11	6-12	6-13	6-14	6-15	6-16
主安定剤(A)配合処方(組)	水酸化カルシウム	1.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	2.0	2.3	2.7	1.0	2.3	1.0	1.3	0.7	1.0
	水酸化マグネシウム			1.0														
	水酸化ストロンチウム				1.0													
	水酸化バリウム					1.0												
	水酸化亜鉛														0.3			
	酸化アルミニウム							1.0										
	酸化カルシウム						1.0											
	酸化マグネシウム								1.0									
	酸化亜鉛	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3	0.3
	塩化亜鉛																0.3	
第1分断媒質(B)	塩基性クイナリン酸カルシウム	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.9	0.5	1.0	1.5	1.0	1.0	1.5	1.5	1.6
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ポリエチレンワックス										1.0			0.5		1.9	1.0	1.0
	ステアリン酸カリウム															1.9		
第2分断媒質(C)	ステアリン酸カルシウム																	
	PVC 樹脂																	
	ペンタエリスリトール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	マンニトール												0.3					
試験結果	2,2,6,6-テトラメチル-1,3-シクロヘキサンジオール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	パクロ10分	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	パクロ15分	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	パクロ30分	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	パクロ60分	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	パクロ90分	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	初期着色性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	最大トルク(MPa)	263	270	247	233	273	230	154	273	233	233	230	270	243	230	252	257	255
	可塑化時間(分)	229	200	229	223	229	209	127	230	230	277	270	273	229	220	229	229	228
	可塑化効率(Bp)	2263	2290	2223	2239	2269	2260	2226	2260	2263	2263	2260	2269	2237	2202	2269	2269	2268
	炭化抵抗率(Rn)	2096	2333	2070	2223	2233	2227	1275	2233	2233	2272	2230	2229	2272	2202	2233	2237	2200

## 実施例 7

本実施例において、本発明の複合安定剤組成物に対して、その配合比が本発明の範囲より外れるもの、もしくは、主安定剤(A)、第1媒質(B)または第2媒質(C)のいずれかを欠く場合の組成物について説明する。

本発明の複合安定剤組成物としては、実施例1、実施例2および実施例6で製造した試料番号(1-1)、(2-3)および(6-2)の3種類の複合安定剤組成物を選び出し、この安定剤組成物の配合を中心にしてその配合量を変えた組成物(7-1、……、7-8)および、いずれからの成分(A、B、C)を欠いた場合の組成物(7-A、……、7-L)を選び、各々の熱安定性、分断性、可塑化効率および混練抵抗率を測定し、第7表に併せ表示する。

以上の結果、本発明による配合比の範囲内で製造された複合安定剤組成物に対比して、その配合比の範囲が外れるか、その成分(A、B、C)を欠くときは、熱安定性、分断性、可塑化効率および

び混練抵抗率に悪影響をおよぼし、良好な安定剤としては、その用途に適さなくなることが理解される。

第 7 表

安定剤試料番号	1-1	2-3	6-2	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	7-6	7-7	7-8	7-A	7-B	7-C	7-D	7-E	7-F	7-G	7-H	7-I	7-J	7-K	7-L
安定剤組成	主安定剤	本発明の複合安定剤	1.2		0.9	1.7	1.7	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	第1媒質	本発明の複合安定剤	1.0	1.0															1.0	1.0	1.0		
	第2媒質	本発明の複合安定剤	1.7													1.2	1.2	1.2					
	酸化亜鉛	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ニオブ酸	1.5	1.5	1.5	0.1	0.2	1.5	1.6	1.5	1.5	0.15	0.15	1.5			1.5			1.5			1.5	1.5
	炭酸マグネシウム	2.0	2.0	2.0			1.5	1.6	2.0	2.0			2.0			2.0			2.0			2.0	2.0
	ベンゾフェノン	0.5	0.5	1.5	0.1	0.2	0.5	0.5	0.2	0.2	0.5	0.5			0.5			0.5			0.5	0.5	0.5
	1,1'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)ジエーテル	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	イソドデカン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	イソドデカン 15分間	0	0	0	3	1	1	1	1	1	0	0	3	0	3	0	3	0	3	0	3	0	3
安定性	イソドデカン 30分間	1	1	1	4	3	3	3	3	4	1	1	4.5	1	3	3	1	3	3	1	3	3	3
	イソドデカン 60分間	3	3	3	5	4	4	4	4	5	3	3	4.5	4			4		4		4	4	4
	イソドデカン 90分間	4	4	4		5	5				4	4	4.5	5			5		5		5	5	5
	熱安定性	良	良	良	悪	やや良	やや良	やや良	悪	やや良	良	良	悪	良	悪	悪	良	悪	悪	良	悪	悪	悪
性能	分断性	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い	内発熱が低く、白煙が少い
	可塑化時間(分)	2.67	2.67	2.67	4.32	4.32	0.75	0.75	2.67	2.67	2.67	2.67	1.70	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67
	可塑化率(%)	21.67	21.67	21.67	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80
	混練抵抗率(%)	21.67	21.67	21.67	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80

\* 配合比が本発明の範囲から外れる。

## 実施例：

本実施例において各種の補助無機安定剤を配合して成る複合安定剤組成物について説明する。

補助無機安定剤としては、ケイ酸ソーダより常法により合成した非晶質の無水ケイ酸ゲルの微粉末、天然カオリンの精製微粉末、微性白土の微粉化物であるケイ酸塩、合成のケイ酸マグネシウム、市販試薬のチオ硫酸ソーダ、市販試薬の亜硫酸カルシウム、亜硫酸ソーダ、市販試薬の亜リン酸カルシウム、市販の水酸化アルミニウム、合成の塩基性硫酸アルミニウムおよび非晶質のアルミナゲル微粉末、ポリリン酸アルミニウムの13種類を選び、各々を第1表に表示する配合割合で、実施例1に記載の配合処方（水酸化カルシウム1.3重量部、酸化亜鉛0.3重量部、ステアリン酸1.5重量部、鉱油ワックス2.0重量部、ペンタエリスリトール0.5重量部および1,4-ブタジオールβアミノクロトン酸エステル0.5重量部）に加えて配合し、実施例1に記載と同様に均質の粉末複合安定剤組成物とした後、この各複合安定剤組成物の熱

安定性および可塑化効率の各試験測定を行い、その結果を第2表に併せ表示する。

以上の結果、補助無機安定剤を配合しておくことによつて、それぞれの成形加工目的に適した可塑化効率を得られると共に、熱安定性ではむしろ良好な結果が得られる場合もあり、主無機安定剤の効果を助けて、それぞれの目的に適した複合安定剤組成物に改められることが理解される。

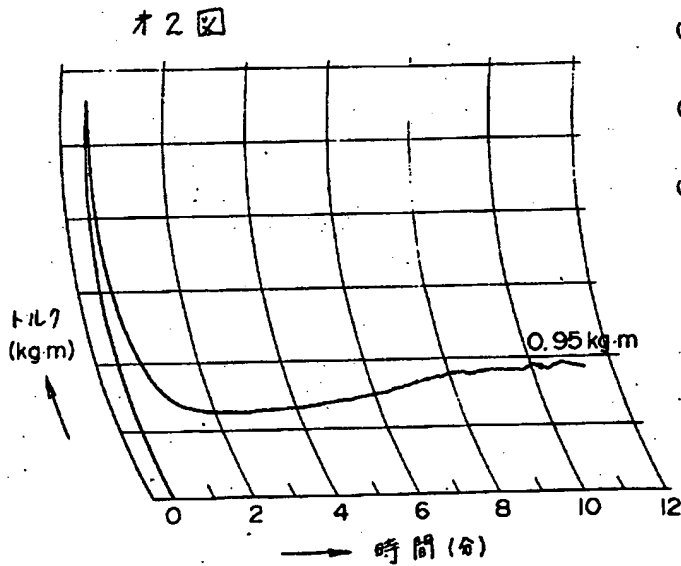
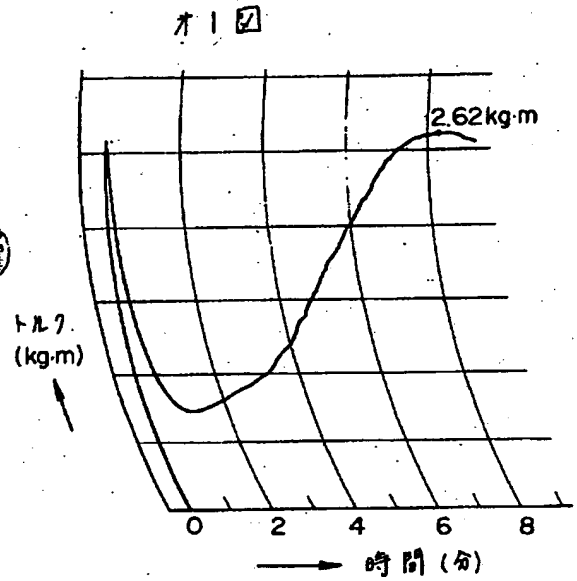
第 1 表

安定剤試料番号		S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	S-11	S-12
補助無機安定剤配合処方(部)	無水ケイ酸ゲル	as											
	天然カオリン		as										
	微性白土の微粉化物			as									
	合成ケイ酸マグネシウム				as								
	亜硫酸ソーダ					as							
	亜硫酸カルシウム						as						
	チオ硫酸ソーダ							as					
	亜リン酸カルシウム								as				
	水酸化アルミニウム									as			
	塩基性硫酸アルミニウム										as		
試験結果	アルミナゲル											as	
	ポリリン酸アルミニウム												as
	パクロ初期	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	パクロ15分後	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	パクロ30分後	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	パクロ60分後	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	パクロ90分後	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	初期滑色性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	最大トルク(M <sub>T</sub> )	300	267	272	264	262	271	273	258	256	258	272	255
	可塑化時間(分)	635	267	633	223	800	271	269	250	275	275	225	233
	可塑化効率(E <sub>p</sub> )	1875	2048	1848	2067	2076	2144	2185	2193	2240	2231	1872	2136
	混練抵抗係数(R <sub>m</sub> )	9800	3881	4613	3272	3275	3426	2907	3035	2736	2714	3252	3061

※ 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、安定剤組成物を配合した塩化ビニル樹脂組成物を、湿練抵抗試験機にかけたときの湿練抵抗チャートであつて、縦軸はトルク ( $\text{kg} \cdot \text{m}$ ) を横軸は時間 (分) を表わし、第1図は実施例1における配合ノ1の、第2図は比較配合ノ1-Aの湿練抵抗チャートを夫々表わす。

特許出願人 水澤化学工業株式会社  
代理人 弁理士 鈴木 郁 男



上記以外の発明者

- |     |     |               |
|-----|-----|---------------|
| (1) | 住 所 | 山形県鶴岡市泉町5-7   |
|     | 氏 名 | 奥 斗 義 文       |
| (2) | 住 所 | 山形県鶴岡市陸町3-41  |
|     | 氏 名 | 坂 清 治         |
| (3) | 住 所 | 山形県鶴岡市上畑町7-30 |
|     | 氏 名 | 内 藤 博 之       |
| (4) | 住 所 | 山形県鶴岡市山王町8-9  |
|     | 氏 名 | 中 村 敏 行       |

序内整理番号

⑤2日本分類

⑤1 Int. Cl<sup>2</sup>

C08K 5/54

C08K 3/32

昭 50.12.9 新

特許法第17条の2による補正の掲載

昭和 48 年特許願第 90534 号(特開昭  
50-29342 号 昭和 50年4月11日  
発行公開特許公報 50-294 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2による補正があったので  
下記の通り掲載する。

庁内整理番号	日本分類
7438 48	2501C121
6843 48	2501A232
6692 48	2501A294

手続補正書

昭和50年 6月23日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 事件の表示  
昭和 48 年 特許願 第 90534 号
2. 発明の名称 塩素含有重合体用安定剤組成物
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
住 所 大阪市東区今堀2の22  
氏 名 水澤化学工業株式会社
4. 代 理 人  
住 所 東京都港区西新橋2丁目34番6号 東洋ビル  
氏 名 (6718) 弁理士 鈴木 都 男
5. 補正命令の日付 自発
6. 補正により増加する発明の数 0
7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の項
8. 補正の内容 別紙の通り



- (1) 明細書第5頁16行目に「更にやた、」とあるを「更にまた」と訂正する。
- (2) 同第22頁10行目に「1種かな成る」とあるを「1種から成る」と訂正する。
- (3) 同第50頁5行目に「ブアヤンク脂」とあるを「グアヤンク樹脂」と訂正する。
- (4) 同第51頁5行目に「ブチル化ヒドロキシアニソール」とあるを「ブチル化ヒドロキシアニソール」と訂正する。
- (5) 同第54頁9行目に「モノ及びジペンタエリスリトール」とあるを「モノ及び、ジペンタエリスリトール等のポリペンタエリスリトール」と訂正する。
- (6) 同第66頁11行目に「プラス4コーダー」とあるを「プラスチコーダー」と訂正する。
- (7) 同第66頁下から2行目に「 $(K_g \cdot m)$ 」とあるを「 $(K_g \cdot m)$ 」と訂正する。
- (8) 同第67頁2行目に「 $(\max)(K_g \cdot m)$ 」とあるを「 $(\max)(K_g \cdot m)$ 」と訂正する。
- (9) 同第67頁6行目に「 $E_p = T_p / \max$ 」とあ

- るを「 $E_p = \max \times T_p$ 」と訂正する。
- (10) 同第67頁9行目に「 $(\max)(K_g \cdot m)$ 」とあるを「 $(\max)(K_g \cdot m)$ 」と訂正する。
- (11) 同第67頁11行目に「 $R_m = \max \times 100 / T_p$ 」とあるを「 $R_m = \max \times 100 / T_p$ 」と訂正します。
- (12) 同第81頁第4表の15行目に「分散性」とあるを「分散性」と訂正する。
- (13) 同第83頁1行目に「良好に」とあるを「良好で」と訂正する。
- (14) 同第86頁第6表2行目水酸化カルシウム欄の(6-1)の項に「0.2」とあるを「0.6」と訂正する。
- (15) 同第86頁第6表5行目水酸化バリウム欄の(6-1)の項に「0.6」を挿入する。
- (16) 同第92頁第8表試験結果の項の空白に「熱安定性」を挿入する。
- (17) 同第93頁5行目に「 $(K_g \cdot cm)$ 」とあるを「 $(K_g \cdot m)$ 」と訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**